

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001392

International filing date: 01 February 2005 (01.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-043692
Filing date: 19 February 2004 (19.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 February 2005 (24.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

02.2.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 1 9 日
Date of Application:

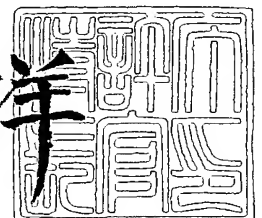
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 4 3 6 9 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 4 3 6 9 2]

出 願 人 東京応化工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 9 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 PTOA-15466
【提出日】 平成16年 2月19日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/004
G03F 7/038
G03F 7/039

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
内
【氏名】 緒方 寿幸

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
内
【氏名】 北條 卓馬

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
内
【氏名】 辻 裕光

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
内
【氏名】 廣▲崎▼ 貴子

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
内
【氏名】 佐藤 充

【特許出願人】
【識別番号】 000220239
【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100089118
【弁理士】
【氏名又は名称】 酒井 宏明

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 036711
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0217847

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

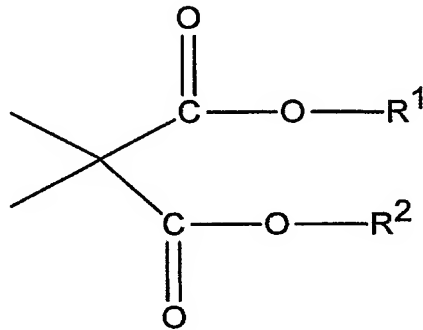
2つ以上のマロン酸エステル残基を有するフラレン誘導体 (A) を用いたことを特徴とするフォトレジスト組成物。

【請求項 2】

前記マロン酸エステル残基が下記一般式 (1) で表される基である請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物。

一般式 (1)

【化 1】



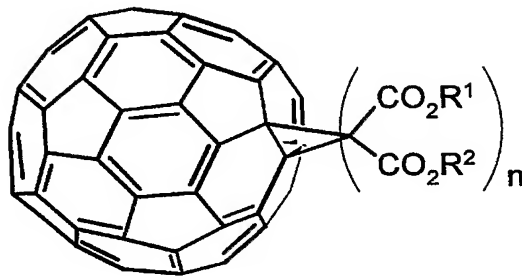
(1)

(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立してアルキル基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。)

【請求項 3】

前記フラレン誘導体 (A) が下記一般式 (2) で表される化合物である請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物。

【化 2】



(2)

(式中、 n は 2 以上の整数を表し、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立してアルキル基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。)

【請求項 4】

前記アルキル基が炭素数 1 ~ 10 の鎖状、分岐状及び環状のアルキル基であり、 n が 2 ~ 10 の整数であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 5】

前記フラレン誘導体 (A) 及び放射線照射により酸を発生する酸発生剤 (B) を有機溶剤に溶解してなる請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 6】

前記フラレン誘導体 (A)、前記酸発生剤 (B) 及び被膜形成樹脂成分 (C) を有機溶剤に溶解してなる請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 7】

前記 (C) 成分が、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によってアルカリに対する溶

解性が増大する樹脂（C1）であることを特徴とする請求項6に記載のポジ型のフォトレジスト組成物。

【請求項8】

前記（C）成分が、アルカリ可溶性樹脂（C2）であり、さらに（D）架橋剤成分を含んでなることを特徴とする請求項6に記載のネガ型のフォトレジスト組成物。

【請求項9】

さらに含窒素化合物を含有してなる請求項1乃至8のいずれか1項に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項10】

さらに有機カルボン酸を含有してなる請求項1乃至9のいずれか1項に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項11】

請求項1から10のいずれか1項に記載のフォトレジスト組成物を用いて基板上にフォトレジスト膜を形成する工程、

前記フォトレジスト膜を露光する工程、

前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】 フォトレジスト組成物およびレジストパターン形成方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、フォトレジスト組成物および該フォトレジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法に関し、詳しくは、レジスト溶剤への溶解性に優れるフラーレン誘導体を用い、高エッチング耐性を有し、エッジラフネス低減に優れるフォトレジスト組成物、および該フォトレジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

半導体デバイス、液晶デバイス等の各種電子デバイスにおける微細構造の製造には、リソグラフィ法が多用されているが、デバイス構造の微細化に伴って、リソグラフィ工程におけるレジストパターンの微細化が要求されている。

【0 0 0 3】

現在では、リソグラフィ法により、例えば、最先端の領域では、線幅が90 nm程度の微細なレジストパターンを形成することが可能となっているが、今後はさらに微細なパターン形成が要求される。

【0 0 0 4】

このような90 nmより微細なパターン形成を達成させるためには、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV(極端紫外光)、電子線、X線、軟X線等の光源波長の短波長化が避けられず、これに対応した感光材料やフォトレジストの開発が必要とされている。

【0 0 0 5】

従来、このような感光材料やフォトレジストは、被膜形成成分として、(メタ)アクリル系、ポリヒドロキシスチレン系またはノボラック系樹脂などの樹脂成分と露光により酸を発生する酸発生剤や感光剤を組み合わせた組成物が広く用いられている。しかし、このような組成物では、レジスト膜を薄膜化し高解像性の微細パターンを形成できたとしても、エッチング耐性が不十分となる。また、ナノメートル・オーダーの高解像度の微細パターンでは、従来以上にエッジラフネスの低減が困難となっており、その改善が強く望まれている。

【0 0 0 6】

他方において、特開平7-33751号公報、特開平9-211862号公報、特開平11-258796号公報等、これまでいろいろなフラーレンを用いたフォトレジストが提案されている。しかし、これまでのフラーレンはレジスト溶剤への溶解性が低く、その溶液が一般に粘度が低いためスピコートなどの塗布法により基板上に良質なフォトレジスト膜を形成することが困難であるし、また膜が形成できても薄膜しか形成できず、膜厚の調整が困難である。さらには、溶解可能な範囲でフラーレンを増量するとエッチング耐性は向上するものの、レジストパターン形状が悪化するというトレードオフの問題があった。

【0 0 0 7】

【特許文献1】 特開平7-33751号公報

【特許文献2】 特開平9-211862号公報

【特許文献3】 特開平11-258796号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 8】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、まずレジスト溶剤への溶解性に優れるフラーレン誘導体を探求し、これにより高エッチング耐性を有し、エッジラフネス低減に優れるフォトレジスト組成物、および該フォトレジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

また、レジストパターン形状に優れるフォトレジスト組成物、および該フォトレジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決するためにフラーレン誘導体の置換基および置換基数について鋭意研究を進めたところ、特定置換基を有するフラーレン誘導体、特に、その置換基数が複数であるメタノフラーレン誘導体が優れたレジスト溶剤への溶解性を示し、該メタノフラーレン誘導体を用いたフォトレジスト組成物が、優れたエッジラフネス低減効果を示すこと、高エッチング耐性を示すことを見だし、これらの知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

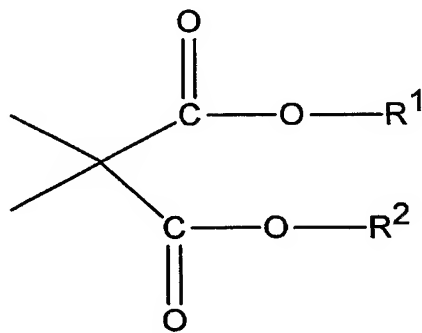
また、そのようなフォトレジスト組成物が、高感度で、レジストパターン形状に優れることを見だし、これらの知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

【0010】

すなわち、本発明のフォトレジスト組成物は、2つ以上のマロン酸エステル残基を有するフラーレン誘導体(A)を用いたことを特徴とするフォトレジスト組成物である。前記マロン酸エステル残基としては、下記一般式(1)で表される置換基が好ましい。

一般式(1)

【化1】



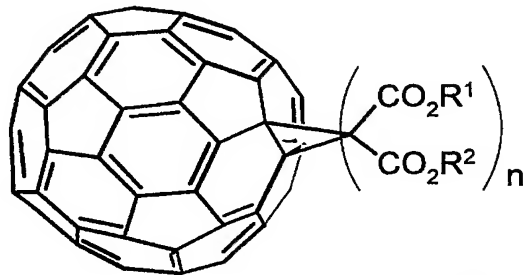
(1)

(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立してアルキル基であり、同一でも異なってもよい。)

【0011】

本発明のフォトレジスト組成物は、前記フラーレン誘導体(A)が下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする。

【化2】



(2)

(式中、 n は2以上の整数を表し、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立してアルキル基であり、同一でも異なってもよい。)

前記アルキル基としては、炭素数1~10の鎖状、分岐状及び環状のアルキル基が好ましく、 n が2~10の整数であることが好ましい。

【0012】

本発明のフォトレジスト組成物としては、前記フラーレン誘導体(A)及び放射線照射

により酸を発生する酸発生剤 (B) を有機溶剤に溶解してなるフォトレジスト組成物が好ましい。

また、本発明のフォトレジスト組成物としては、前記フラーレン誘導体 (A)、前記酸発生剤 (B) 及び被膜形成樹脂成分 (C) を有機溶剤に溶解してなるフォトレジスト組成物が好ましい。

また、本発明のフォトレジスト組成物としては、前記 (C) 成分が、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によってアルカリに対する溶解性が増大する樹脂 (C1) であることを特徴とするポジ型のフォトレジスト組成物が好ましい。

また、前記フォトレジスト組成物としては、前記 (C) 成分が、アルカリ可溶性樹脂 (C2) であり、さらに (D) 架橋剤成分を含んでなることを特徴とするネガ型のフォトレジスト組成物が好ましい。

これらのフォトレジスト組成物は、さらに含窒素化合物を含有することができ、また、さらに有機カルボン酸を含有することもできる。

【0013】

また、本発明のレジストパターン形成方法は、上記フォトレジスト組成物を用いて基板上にフォトレジスト膜を形成する工程、前記フォトレジスト膜を露光する工程、前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成する工程を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明のフラーレン誘導体を含有してなるフォトレジスト組成物は、高エッチング耐性を有し、エッジラフネス低減に優れ、またレジストパターン形状に優れるレジストパターンを形成できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

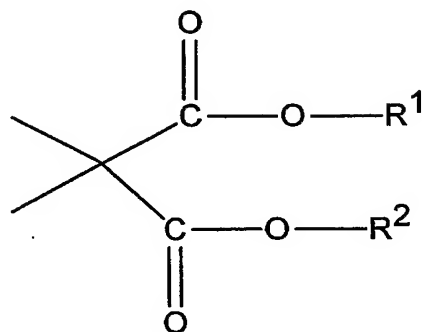
以下に、本発明の実施形態について説明する。

すなわち、本発明のフォトレジスト組成物は、2つ以上のマロン酸エステル残基を有するフラーレン誘導体 (A) を用いたことを特徴とするフォトレジスト組成物である。本発明のフラーレン誘導体を含有してなるフォトレジスト組成物は、フラーレン誘導体 (A) がレジスト溶剤に対する溶解性に優れ、高エッチング耐性を有し、エッジラフネス低減に優れ、また高感度で、レジストパターン形状に優れるレジストパターンを形成できる。

【0016】

前記マロン酸エステル残基としては、下記一般式 (1) で表される基が好ましい。
一般式 (1)

【化3】



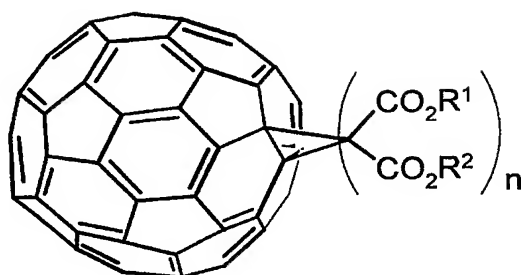
(1)

(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立してアルキル基であり、同一でも異なってもよい。)

【0017】

前記フラーレン誘導体 (A) としては、次の一般式 (2) で表される化合物 (メタノフラーレン) が好ましい。

【化 4】



(2)

(式中、 n は2以上の整数を表し、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立してアルキル基であり、同一でも異なってもよい。)

【0018】

前記フォトレジスト組成物は、好ましくは、前記フラーレン誘導体(A)及び放射線照射により酸を発生する酸発生剤(B)を有機溶剤に溶解してなるものである。

また、別のフォトレジスト組成物は、好ましくは、前記フラーレン誘導体(A)、前記酸発生剤(B)及び被膜形成樹脂成分(C)を有機溶剤に溶解してなるものである。

また、別のポジ型フォトレジスト組成物は、好ましくは、前記フラーレン誘導体(A)、前記酸発生剤(B)及び酸解離性溶解抑制基を有し酸の作用によってアルカリに対する溶解性が増大する樹脂である被膜形成樹脂成分(C1)を有機溶剤に溶解してなるものである。

また別のネガ型フォトレジスト組成物は、好ましくは、前記フラーレン誘導体(A)、前記酸発生剤(B)、アルカリ可溶性樹脂である被膜形成樹脂成分(C2)及び(D)架橋剤成分を有機溶剤に溶解してなるものである。

さらに、これらのフォトレジスト組成物は、含窒素化合物又は有機カルボン酸或いはこれらの両方を含有していても良い。

【0019】

このフォトレジスト組成物は、その光源に用いる波長は、特に限定なくKrF用、ArF用、F₂用、EUV用、電子線用、X線用等さまざまなものに用いることができるが、特に、電子線用として好適である。

【0020】

前記2つ以上のマロン酸エステル残基を有するフラーレン誘導体(A)におけるフラーレンは、炭素原子からなる球殻状の分子構造をもつ化合物であり、C₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₂、C₈₄、C₉₀、C₉₆フラーレンなどが知られているが、本発明においては、分子サイズが小さく解像度に優れる点からC₆₀フラーレンを用いることが好ましい。

【0021】

前記フラーレン誘導体(A)におけるマロン酸エステル残基は、 α 炭素(2位の炭素)における水素原子2個を除いた基であり、上記一般式(1)で表され、これがフラーレンに結合する。そして、そのマロン酸エステル残基の数は2以上の整数である。このようなマロン酸エステル残基を複数有することにより、フラーレンのレジスト溶剤への溶解性が飛躍的に向上する。該マロン酸エステル残基の数が多いほどレジスト溶剤への溶解性が高くなる傾向があることから、その数が多いほど好ましいが、フラーレン誘導体(A)の合成上の観点から、現時点では、上限は12程度である。好ましくは2～6である。

【0022】

前記マロン酸エステル残基における有機基 R_1 および R_2 は、それぞれ独立してアルキル基である。該アルキル基は、レジスト溶剤への溶解性が高くなるものであれば、特に限定されないが、炭素数1～20のアルキル基であればよい。好ましくは、炭素数1～10の鎖状、分岐状及び環状のアルキル基が、レジスト溶剤への溶解性に優れ、またレジストパターン形状に優れるため好ましい。

【0023】

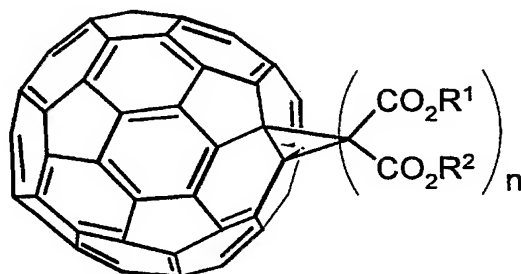
該アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、シクロペンチル基、ノニル基、デカニル基などを挙げることができる。中でも、エチル基、*tert*-ブチル基のような低級アルキル基が好ましい。

【0024】

前記フラーレン誘導体(A)としては、次の一般式(2)で表されるメタノフラーレン化合物が分子サイズが小さく解像度に優れる点、フラーレン誘導体(A)の合成上の観点から好ましい。

【0025】

【化5】



(2)

【0026】

前記一般式(2)中、*n*は2以上の整数を表し、*R*₁および*R*₂は、それぞれ独立してアルキル基であり、同一でも異なってもよい。*n*の数値は前記したマロン酸エステル残基における説明から、*n*は上限は12程度である。好ましくは2~6である。*R*₁および*R*₂は前記と同様である。

【0027】

特に該アルキル基が*tert*-ブチル基のような第三級アルキル基であると、酸発生剤から発生した酸の作用により解離する酸解離性溶解抑制基として作用するため、前記フラーレン誘導体(A)及び酸発生剤との2成分を主要成分とするフォトレジスト組成物を得ることができる。そして、その組成物は、微細なパターンが、高エッチング耐性で、またエッジラフネス低減効果に優れ、好ましい。

【0028】

なお、従来のフラーレン又はフラーレン誘導体を用いたフォトレジストは、フラーレン又はフラーレン誘導体のレジスト溶剤へ溶解性が悪く、被膜形成成分と酸発生剤成分に加える添加剤としてしか配合できなかった。これに対し、本発明におけるフラーレン誘導体(A)は、まずレジスト溶剤への溶解性が高くなっているため、上記した2成分を主要成分とするフォトレジスト組成物を得ることができる。

【0029】

しかしながら、本発明のフォトレジスト組成物は、このような2成分を主要成分とするフォトレジスト組成物に限定されるものではない。従来の被膜形成成分と酸発生剤成分を含むフォトレジスト組成物に配合して用いることもできる。レジスト溶剤へ溶解性が高くなることにより、従来よりも、増量して配合できるし、そして得られたフォトレジスト組成物は、高エッチング耐性を有し、エッジラフネス低減に優れ、またフラーレン誘導体(A)の添加量を増やしても、レジストパターン形状に優れるレジストパターン形成を形成できる。

【0030】

このようなフォトレジストに用いる場合は、上記*R*₁および*R*₂は、かならずしも酸解離

性溶解抑制基として作用する第三級アルキル基である必要はない。tert-ブチル基のような第三級アルキル基であってもよいが、低級アルキル基であってもよい。そして、ポジ型のフォトレジスト組成物であってもよいし、ネガ型のフォトレジスト組成物であってもよい。

【0031】

前記フラーレン誘導体 (A) は、フラーレンとマロン酸エステルの付加反応にて得ることができる。その際、マロン酸エステルは α 炭素を 1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]アンデセンのような脱プロトン試薬とハロゲンにより、ハロゲン化した活性化誘導体を用いてもよい。

【0032】

前記フラーレン誘導体 (A) 及び放射線照射により酸を発生する酸発生剤 (B) を有機溶剤に溶解してなる 2 成分を主要成分とするフォトレジスト組成物について説明する。

前記フラーレン誘導体 (A) の本発明のフォトレジスト組成物中の配合量は、レジスト溶媒 100 に対し、通常、0.1~150 質量部、好ましくは 1~15 質量部である。この場合、フラーレン誘導体 (A) の配合量の配合量が 0.1 質量部未満では、レジストとしての塗布性や感度が低下したり、パターン形状が損なわれる傾向があるため好ましくない。150 質量部を越えると、レジスト溶媒への溶解性が悪くなり、本発明の効果が損なわれる。

【0033】

前記酸発生剤 (B) としては、従来の化学増幅型フォトレジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。例えば、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩、オキシムスルホネート類、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ジアゾメタンニトロベンジルスルホネート類、イミノスルホネート類、ジスルホン類など多種のものが知られているので、このような公知の酸発生剤から特に限定せずに用いることができる。

【0034】

前記ジアゾメタン系酸発生剤の具体例としては、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1, 1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2, 4-ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン等が挙げられる。

【0035】

前記オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-p-メチルフェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-ブプロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。これらの中で、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリルが好ましい。

【0036】

前記オニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ (4-メチルフェニル) スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル (4-ヒドロキシナフチル) スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメ

チルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。

上記オニウム塩、中でもスルホニウム塩が好ましい。

【0037】

前記酸発生剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。その配合量は、例えば前記レジスト溶媒100に対し、0.01～5質量部、好ましくは0.1～3質量部とされる。この範囲より少ないと潜像形成が不十分となるし、多いとレジスト組成物としての保存安定性を損なう恐れがある。

【0038】

次に、前記フラーレン誘導体(A)、前記酸発生剤(B)及び被膜形成樹脂成分(C)を有機溶剤に溶解してなるフォトレジスト組成物について説明する。前記フラーレン誘導体(A)、前記酸発生剤(B)は上述したとおりと同様である。被膜形成樹脂成分(C)は、いわゆるフォトレジストを基板上へ塗布したとき、レジスト被膜を形成するベース樹脂成分である。そして、ポジ型フォトレジスト組成物のときは、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によってアルカリに対する溶解性が増大する樹脂(C1)である。また、ネガ型フォトレジスト組成物のときは、アルカリ可溶性樹脂(C2)及び(D)架橋剤成分の組み合わせである。

【0039】

これらの被膜形成成分は、公知のポジ又はネガレジストで用いられているものの中から、特に限定されず、用いることができる。

【0040】

前記(C2)成分としては、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール等のクレゾール類、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール類等のキシレノール類、2,3,5-トリメチルフェノール、2,3,5-トリエチルフェノールなどのトリアルキルフェノール類などのフェノール類をホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサンなどのアルデヒド類で酸性触媒の存在下常法により縮合させて得られるノボラック樹脂、ヒドロキシスチレンの単独重合体やヒドロキシスチレンと他のスチレン系単量体との共重合体、ヒドロキシスチレンとアクリル酸又はメタアクリル酸あるいはその誘導体との共重合体などのポリヒドロキシスチレン系樹脂が挙げられる。

【0041】

前記ノボラック樹脂の重量平均分子量は、2,000～30,000、好ましくは、5,000～25,000の範囲である。この範囲より小さいと残膜率が低下するとともに、レジストパターン形状も悪化する。一方、この範囲より大きいと解像性が劣化するので好ましくない。

【0042】

前記ポリヒドロキシスチレン系樹脂のヒドロキシスチレン系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロロスチレンなどが挙げられる。またアクリル酸またはメタアクリル酸の誘導体としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸アミド、アクリロニトリル及び対応するメタアクリル酸誘導体を挙げることができる。これらの中では、ヒドロキシスチレンとスチレンの共重合体が好ましい。

このようなポリヒドロキシスチレン系樹脂の重量平均分子量は1,000～10,000、好ましくは2,000～4,000の範囲が好ましい。

【0043】

前記(D)成分としては、公知の化学増幅型のネガ型レジストの架橋剤として用いられているヒドロキシアルキル基及び低級アルコキシアルキル基から選ばれる少なくとも一つ

の架橋形成基を有する架橋剤であれば特に限定されない。

【0044】

このような架橋剤としては、ヒドロキシル基又はアルコキシル基を有するアミノ樹脂、例えば、メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂、グリコールウリルホルムアルデヒド樹脂、スクシニルアミドホルムアルデヒド樹脂、エチレン尿素ホルムアルデヒド樹脂などを挙げることができる。これらはメラミン、尿素、グアナミン、グリコールウリル、スクシニルアミド、エチレン尿素を沸騰水中でホルマリンと反応させてメチロール化、あるいはこれにさらに低級アルコールを反応させてアルコキシル化することにより容易に得られる。実用上はニカラックMx-750、ニカラックMw-30、ニカラックMx-290（いずれも三和ケミカル社製）として入手することができる。

【0045】

前記(C1)成分としては、ノボラック樹脂、ヒドロキシスチレン系樹脂、ヒドロキシスチレン単位と(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を含有する共重合樹脂等の水酸基やカルボキシル基を酸解離性溶解抑制基で置換した樹脂が好適に用いられる。

【0046】

なお、本明細書において、「(メタ)アクリル酸」とは、メタクリル酸とアクリル酸の一方あるいは両方を示す。(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位とは、(メタ)アクリル酸エステルのエチレン性2重結合が開裂して形成される構成単位であり、以下(メタ)アクリレート構成単位ということがある。

【0047】

前記(C1)成分として好適な樹脂成分としては、特に限定するものではないが、例えば、下記構成単位(c-1)～(c-6)の各単位から選択される単位を有するポジ型レジストの樹脂成分が挙げられる。

【0048】

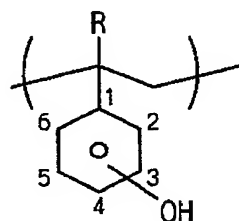
当該樹脂成分は、酸の作用によってアルカリ溶解性が増大するものである。すなわち、少なくとも構成単位(c-1)と構成単位(c-2)、構成単位(c-3)及び構成単位(c-6)から選ばれる少なくとも一つの単位の2つ以上の構成単位を有する樹脂であって、露光によって酸発生剤から発生する酸の作用によって、構成単位(c-2)、構成単位(c-3)及び構成単位(c-6)において酸解離性基が解裂する。これによって、はじめはアルカリ現像液に対して不溶性であった樹脂において、そのアルカリ溶解性が増大する。その結果、露光・現像により、化学増幅型のポジ型のパターンを形成することができる。

【0049】

構成単位(c-1)

構成単位(c-1)は、下記一般式(3)で表される。

【化6】



(3)

(式中、Rは-Hまたは-CH₃を示す。)

【0050】

前記一般式(3)中、Rは-Hまたは-CH₃であれば、特に限定されない。-OHのベンゼン環への結合位置は特に限定されるものではないが、式中に記載の4の位置(パラ位)が好ましい。

【0051】

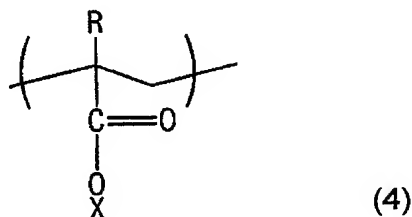
前記構成単位 (c-1) は、樹脂中に、40～80モル%、好ましくは50～75モル%とされる。40モル%以上とすることにより、アルカリ現像液に対する溶解性を向上させることができ、パターン形状の改善効果も得られ、80モル%以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができる。

【0052】

構成単位 (c-2)

構成単位 (c-2) は、下記一般式 (4) で表される。

【化7】



(式中、Rは-Hまたは-CH₃を示し、Xは酸解離性溶解抑制基を示す。)

【0053】

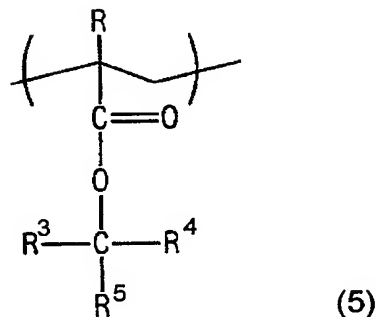
前記一般式 (4) 中、Rは-Hまたは-CH₃であれば、特に限定されない。酸解離性溶解抑制基Xは、第3級炭素原子を有するアルキル基であって、当該第3級アルキル基の第3級炭素原子がエステル基(-C(O)O-)に結合している酸離性溶解抑制基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基のような環状アセタール基などである。

この様な酸解離性溶解抑制基、すなわちXは、例えば化学増幅型のポジ型レジスト組成物において用いられているものの中から上記以外のものも任意に使用することができる。

【0054】

前記構成単位 (c-2) として、例えば下記一般式 (5) に記載のもの等が好ましいものとして挙げられる。

【化8】



【0055】

前記一般式 (5) 中、Rは上記と同じであり、R³、R⁴、R⁵は、それぞれ独立に低級アルキル基 (直鎖、分岐鎖のいずれでもよい。好ましくは炭素数は1～5である。) である。または、これらのうちの二つが結合して、単環または多環の脂環式基 (脂環式基の炭素数は好ましくは5～12) を形成していてもよい。脂環式基を有しない場合には、例えばR³、R⁴、R⁵がいずれもメチル基であるものが好ましい。

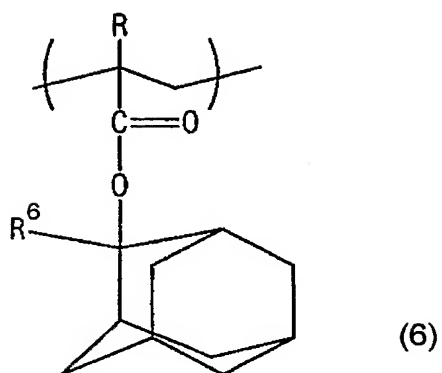
【0056】

前記脂環式基を有する場合において、単環の脂環式基を有する場合は、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基を有するもの等が好ましい。

また、多環の脂環式基のうち、好ましいものとして例えば下記一般式 (6)、(7) で示されるものを挙げることができる。

【0057】

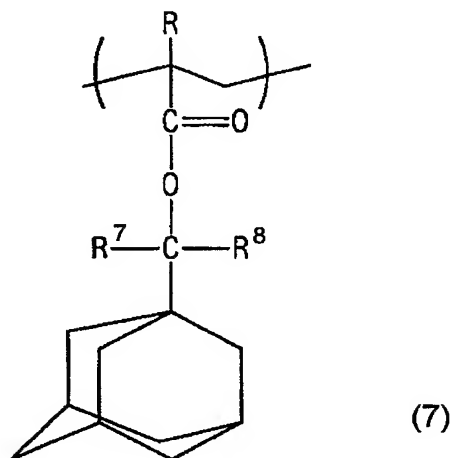
【化9】



[式中、Rは上記と同じであり、R⁶は低級アルキル基（直鎖、分岐鎖のいずれでもよい。好ましくは炭素数は1～5である。）]

【0058】

【化10】



[式中、Rは上記と同じであり、R⁷、R⁸は、それぞれ独立に低級アルキル基（直鎖、分岐鎖のいずれでもよい。好ましくは炭素数は1～5である。）]

【0059】

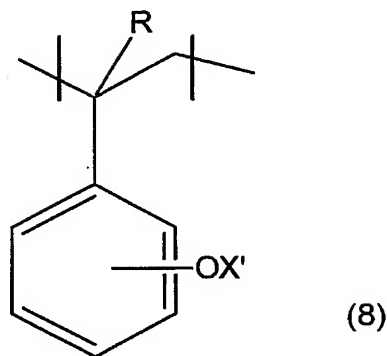
前記構成単位(c-2)は、樹脂中に、5～50モル%、好ましくは10～40モル%存在することが好ましい。

【0060】

構成単位(c-3)

構成単位(c-3)は、下記一般式(8)で表されるものである。

【化11】



(式中、Rは-Hまたは-CH₃を示し、X'は酸解離性溶解抑制基を示す。)

【0061】

前記酸解離性溶解抑制基X'は、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基のような第3級アルキルオキシカルボニル基；tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-ブチルオキシカルボニルエチル基のような第3級アルキルオキシカルボニルアルキル基；tert-ブチル基、tert-アミル基などの第3級アルキル基；テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基などの環状アセタール基；エトキシエチル基、メトキシプロピル基などのアルコキシアルキル基などである。中でも、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、エトキシエチル基が好ましい。

酸解離性溶解抑制基X'は、例えば化学増幅型のポジ型レジスト組成物において用いられているものの中から上記以外のものも任意に使用することができる。

【0062】

一般式(8)において、ベンゼン環に結合している基(-OX')の結合位置は特に限定するものではないが式中に示した4の位置(パラ位)が好ましい。

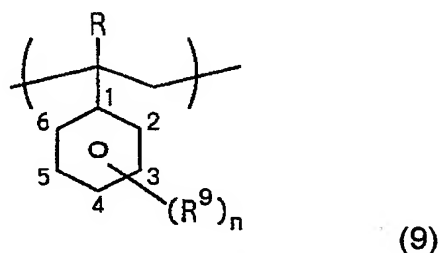
構成単位(c-3)は、樹脂成分中、10~50モル%、好ましくは20~40モル%とされる。

【0063】

構成単位(c-4)

構成単位(c-4)は、下記一般式(9)で表されるものである。

【化12】



(式中、Rは-Hまたは-CH₃を示し、R⁹は低級アルキル基を示し、nは0または1~3の整数を示す。)

【0064】

なお、R⁹の低級アルキル基は、直鎖または分岐鎖のいずれでもよく、炭素数は好ましくは1~5とされる。nは0または1~3の整数を示すが、0であることが好ましい。

【0065】

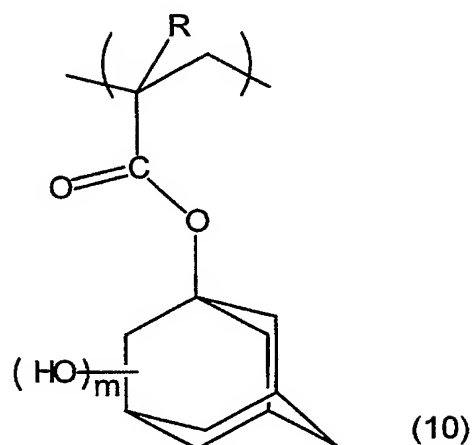
前記構成単位(c-4)は、樹脂成分中、1~40モル%、好ましくは5~25モル%とされる。1モル%以上とすることにより、形状の改善(膜減りの改善)の効果が高くなり、40モル%以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができる。

【0066】

構成単位 (c-5)

構成単位 (c-5) は、下記一般式 (10) で表されるものである。

【化13】

(式中、Rは-Hまたは-CH₃を示し、mは1～3の整数を示す。)

【0067】

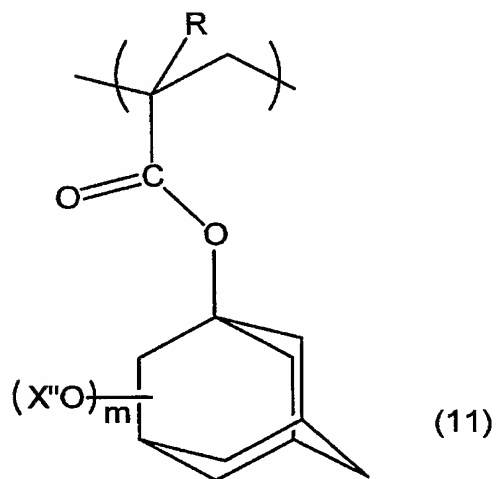
前記構成単位 (c-5) は、樹脂成分中、1～40モル%、好ましくは5～25モル%とされる。(c-5)単位は、(c-1)単位よりもアルカリ現像液に対する溶解性が低いので、本発明の(C1)成分は、ポリヒドロキシスチレンの水酸基の一部を酸解離性溶解抑制基で保護した樹脂よりも、酸解離性溶解抑制基が脱離した状態でのアルカリ現像液に対する溶解性が低くなっている。このため、ポリヒドロキシスチレン系樹脂より低い保護率でもアルカリ現像液に対する十分な不溶性を得ることができ、これにより、酸解離性溶解抑制基に起因する現像欠陥を抑えつつ高解像性を達成することができる。

【0068】

構成単位 (c-6)

構成単位 (c-6) は、下記一般式 (11) で表されるものである。

【化14】

(式中、Rは-Hまたは-CH₃を示し、X''は酸解離性溶解抑制基、mは1～3の整数を示す。)

【0069】

前記構成単位 (c-6) は、樹脂成分中、1～30モル%、好ましくは2～25モル%

とされる。この単位は構成単位 (c-5) における水酸基を上記 X' と同様な酸解離性溶解抑制基で保護した単位である。該酸解離性溶解抑制基は、X' と同じものが挙げられるが、中でも、1-エトキシエチル基、1-メトキシプロピル基などの1-アルコキシアルキル基が好ましい。そして、この単位は構成単位 (c-3) との合計で (C1) 成分中、10~35モル%、好ましくは、20~30モル%の範囲で用いると解像性に優れ好ましい。

【0070】

前記 (C1) 成分においては、少なくとも構成単位 (c-1) と構成単位 (c-2)、構成単位 (c-3) 及び構成単位 (c-6) から選ばれる少なくとも一つの単位の2つ以上の構成単位を有する樹脂であればよい。

【0071】

具体的な共重合体としては、前記構成単位 (c-1) と (c-2) を有する共重合体 (イ)、前記構成単位 (c-1) と (c-2) と (c-4) を有する共重合体 (ロ)、前記構成単位 (c-1) と (c-3) を有する共重合体 (ハ)、前記構成単位 (c-1) と (c-3) と (c-4) を有する共重合体 (ニ)、前記構成単位 (c-1) と (c-3) と (c-5) と (c-6) を有する共重合体 (ホ) などを挙げることができる。また、これらの共重合体同士の混合物としてもよい。

これらの中では、前記 (ハ)、(ニ) 及び (ホ) から選ばれる少なくとも1種が、解像性に優れ好ましい。

【0072】

前記 (C1) 成分のGPCによるポリスチレン換算の質量平均分子量は2000より大きく、好ましくは3000~30000、より好ましくは5000~20000とされる。また、前記共重合体 (ホ) においては、特に質量平均分子量 (ポリスチレン換算、以下同様) は2000以上8500以下が好ましく、より好ましくは4500以上8500以下である。該質量平均分子量が8500を超えるとマイクロブリッジが発生し易くなり、また、該質量平均分子量が2000未満であると耐エッチング性や耐熱性に劣る。

【0073】

なお、当該 (C1) 成分は、前記構成単位 (A) の材料モノマーを公知の方法で重合することにより得ることができる。

【0074】

前記フラーレン誘導体 (A)、前記酸発生剤 (B) 及び被膜形成樹脂成分 (C) を有機溶剤に溶解してなるフォトレジスト組成物について、その配合割合は、(C) 100質量部に対し、(A) 成分0.1~50質量部、好ましくは1~20質量部 (B) 0.1~20質量部、好ましくは1~10質量部である。

前記ポジ型フォトレジスト組成物における各成分の配合割合は、(C1) 100質量部に対し、(A) 成分0.1~50質量部、好ましくは1~20質量部 (B) 0.1~20質量部、好ましくは1~10質量部である。

前記ネガ型フォトレジスト組成物における各成分の配合割合は、(C2) 100質量部に対し、(A) 成分0.1~50質量部、好ましくは1~20質量部 (B) 0.1~20質量部、好ましくは1~10質量部、(D) 成分1~50質量部、好ましくは1~30質量部である。このような範囲を逸脱すると、レジストとしてのエッジラフネス低減効果が低下する傾向があり、また、レジストとしての塗布性や感度が低下したり、パターン形状が損なわれる傾向があるため好ましくない。

【0075】

本発明のフォトレジストには、例えば、分子量200~500の少なくともひとつの芳香族環又は脂肪族環を有するフェノール性水酸基、アルコール性水酸基、カルボキシル基の官能基に酸の存在下で解離し得、アルカリに対する溶解抑制能を有する一種以上の置換基を導入した化合物 (溶解抑制剤) を配合することもできる。このような酸解離性置換基としては、例えば、第3級アルキル基、第3級アルコキシカルボニル基、第3級アルコキシカルボニルアルキル基、鎖状又は環状のアルコキシアルキル基等を挙げることができる。

【0076】

前記溶解抑制剤としては、例えばtert-ブチル基のような第3級アルキル基、tert-ブトキシカルボニル基のような第3級アルコキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基のような第3級アルコキシカルボニルアルキル基、メトキシメチル基、1-エトキシエチル基、1-プロポキシエチル基のような鎖状アルコキシアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基のような環状アルコキシアルキル基等が挙げられる。

【0077】

本発明のフォトレジスト組成物において、前記溶解抑制剤の添加量は、(C)成分10重量部に対して、2～30重量部、好ましくは3～10重量部が適当である。

【0078】

本発明のフォトレジスト組成物には、各成分を有機溶剤に溶解させて製造することができる。

該成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。例えば、γ-ブチロラクトン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、またはジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。中でもプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、乳酸エチル(EL)、メチルアミルケトンなどが前記フラーレン誘導体(A)の溶解性が優れ好ましい。混合溶媒とする場合、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)と極性溶剤との配合比は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1:9～8:2、より好ましくは2:8～5:5の範囲内とすることが好ましい。

より具体的には、極性溶剤として乳酸エチル(EL)を配合する場合は、PGMEA:ELの質量比が好ましくは2:8～5:5、より好ましくは3:7～4:6であると好ましい。

【0079】

この成分の使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定されるものであるが、一般的にはフォトレジスト組成物の固形分濃度2～20質量%、好ましくは5～15質量%の範囲内とされる。

【0080】

本発明のフォトレジスト組成物はレジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の成分として、含窒素有機化合物((E)成分)を配合することができる。この(E)成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。

【0081】

ここで、脂肪族アミンとは、炭素数15以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリペン

チルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリデカニルアミン、トリドデシルアミン、トリテトラデカニルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミン、トリイソプロパノール等の第3級アルカノールアミンが好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。(E)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常0.01~40質量部、好ましくは、0.01~20質量部範囲の範囲で用いられる。この量より少ないとその効果が得られないし、多いと感度劣化やパターン形状が悪化する恐れがある。

【0082】

また、前記(E)成分との配合による感度劣化を防ぎ、またレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の成分として、有機カルボン酸またはリンのオキソ酸若しくはその誘導体(F)((F)成分という)を含有させることができる。なお、(E)成分と(F)成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いることもできる。

【0083】

前記有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

【0084】

前記リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸またはそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸およびそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸およびそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にサリチル酸、フェニルホスホン酸が好ましい。

【0085】

前記(F)成分は、(A)成分100質量部当り通常0.01~40質量部、好ましくは、0.01~20質量部の割合で用いられる。この量より少ないとその効果が得られないし、多いと感度劣化やパターン形状が悪化する恐れがある。

【0086】

また、本発明のフォトレジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを添加含有させることができる。

【0087】

本発明のレジストパターン形成方法は、前記フォトレジスト組成物を用いて基板上にフォトレジスト膜を形成する工程、前記フォトレジスト膜を露光する工程、前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成する工程を含むことを特徴とする。

【0088】

本発明のレジストパターン形成方法は例えば以下の様にして行うことができる。

すなわち、まずシリコンウエーハのような基板上に、上記フォトレジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80~150℃の温度条件下、プレベークを40~120秒間、好ましくは60~90秒間施し、これに例えば電子線描画装置などにより、電子線やその他遠紫外線等を所望のマスクパターンを介して選択的に露光する。すなわちマスクパターンを介して露光する、またはマスクパターンを介さずに電子線を直接照射して描画した後、80~150℃の温度条件下、PEB(露光後加熱)を40~120秒間、好ましくは60~90秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1~10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

【0089】

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を

設けることもできる。

露光に用いる上記電子線やその他遠紫外線等の波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂レーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、EB（電子線）、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。

【実施例】

【0090】

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。以下に示す実施例は、本発明を好適に説明する例示に過ぎず、なんら本発明を限定するものではない。

【0091】

フラーレン誘導体（A）（メタノフラーレン誘導体）（12）～（18）の合成

<合成例1>（マロン酸ジエチル多付加体の合成）

ガラス製2リットルのフラスコに窒素気流下マロン酸ジエチル（東京化成株式会社製）16.8gを入れ、さらに1, 2, 4-トリメチルベンゼン150cm³とDBU（1, 8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene:（東京化成株式会社製）15.1gを加えて攪拌しながら、温度を4℃に調整した。

得られた温度調整後の反応液にヨウ素（和光純薬株式会社製）24.5gを1, 2, 4-トリメチルベンゼンに溶解させた黒紫色の溶液をゆっくり滴下した。滴下中は氷浴を用いてフラスコ内温を11℃になるよう制御した。滴下終了後の温度は、室温まで戻した。フラスコ内の反応液は茶色の懸濁液の状態であった。

その後、上記フラスコ内の反応液に、フラーレンC₆₀（分子量720、フロンティアカーボン株式会社製）5.00gを1, 2, 4-トリメチルベンゼン350cm³に溶解させた溶液を攪拌しながら加えた。その後、フラスコ内の反応液に、DBU（1, 8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene:（東京化成株式会社製）16.2gを5cm³の1, 2, 4-トリメチルベンゼンで希釈した溶液を攪拌しながらゆっくり滴下した。薄層クロマトグラフィにて、反応液中の付加体組成比が付加数5のピークが最大の状態で変化しないことを確認し反応を終了した。

得られた反応液について、以下の手順により、溶媒抽出による洗浄を行った。反応層（有機相）を飽和亜硫酸ナトリウム水溶液で4回洗浄した。得られた有機相を同様に、1N硫酸水溶液100cm³を用いて2回洗浄した後、純水200cm³を用いて3回洗浄した。溶剤を減圧下留去し、赤茶色の固体を得た。

【0092】

得られた赤茶色の固体について、液体クロマトグラフィー質量分析（LC-MS）による測定を行ったところ、フラーレンC₆₀-マロン酸ジエチル付加体の2、4、5及び6付加体（後述の一般式（2）中、それぞれ16、14、13、12）にそれぞれ相当するピーク（M/Z=1194, 1352, 1510, 1668）が観測された。

また、赤外線吸収スペクトルを測定したところ、3000～2900cm⁻¹に炭化水素結合の吸収があり、1750cm⁻¹にエステル基のカルボニル吸収、及び1240cm⁻¹に炭素-酸素結合の吸収が検出され、エチルエステル基の存在が認められた。

さらに、¹H-NMR測定（重クロロホルム）を行ったところ、4.55～4.20ppmと1.48～1.20ppmに多重線が観測され、それらの積分比は2:3であったことからエチルエステル基の存在が認められた。

反応の終点確認のLC分析において、5付加体（13）が主生成物であることがわかった。

これをシリカゲルクロマトグラフにてn-ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒にて分別してフラーレンC₆₀-マロン酸ジエチル付加体の2、4、5及び6（それぞれ16、14、13、12）をそれぞれ得た。

【0093】

<合成例2>（マロン酸-ジ-tert-ブチル多付加体の合成）

ガラス製2リットルのフラスコに窒素気流下マロン酸-ジ-tert-ブチル（Alrich社製）9.80gを入れ、さらに1, 2, 4-トリメチルベンゼン150cm³

と DBU (1, 8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene: (東京化成株式会社製) 6.50 g を加えてかくはんしながら、温度を 4℃ に調整した。

得られた温度調整後の反応液にヨウ素 (和光純薬株式会社製) 10.9 g を 130 cm³ の 1, 2, 4-トリメチルベンゼンに溶解させた黒紫色の溶液をゆっくり滴下した。滴下中は氷浴を用いてフラスコ内温を 11℃ になるよう制御した。滴下終了後の温度は、室温まで戻した。フラスコ内の反応液は茶色のけんだく液の状態であった。

その後、上記フラスコ内の反応液に、フラーレン C₆₀ (分子量 720、フロンティアカーボン株式会社製) 5.00 g を 1, 2, 4-トリメチルベンゼン 350 cm³ に溶解させた溶液を攪拌しながら加えた。その後、フラスコ内の反応液に、DBU (1, 8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene: (東京化成株式会社製) 6.90 g を 5 cm³ の 1, 2, 4-トリメチルベンゼンで希釈した溶液を攪拌しながらゆっくり滴下した。薄層クロマトグラフィにて、反応液中の付加体組成比が付加数 4 のピークが最大状態で変化しなくなったことから、反応の終点を確認した。

得られた反応液について、合成例 1 と同様な溶媒抽出による洗浄により、赤茶色の固体 9.50 g を得た。

【0094】

得られた赤茶色の固体について、液体クロマトグラフィー質量分析 (LC-MS) による測定を行ったところ、フラーレン C₆₀-マロン酸-*tert*-ブチル付加体において、3, 4 付加体 (20, 19) にそれぞれ相当するピーク (M/Z = 1362, 1576) が観測された。

また、赤外線吸収スペクトルを測定したところ、3000~2900 cm⁻¹ に炭化水素結合の吸収があり、1750 cm⁻¹ にエステル基のカルボニル吸収、及び 1240 cm⁻¹ に炭素-酸素結合の吸収が検出され、*tert*-ブチルエステル基の存在が認められた。

さらに、¹H-NMR 測定 (重クロロホルム) を行ったところ、1.74~1.50 ppm に多数の一重線が観測されたことから *tert*-ブチルエステル基の存在が認められた。

反応の終点確認の LC 分析において、4 付加体 (19) が主生成物であることがわかった。

これをシリカゲルクロマトグラフにて *n*-ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒にて分別してフラーレン C₆₀-マロン酸-*tert*-ブチルエステル付加体 (19) を得た。

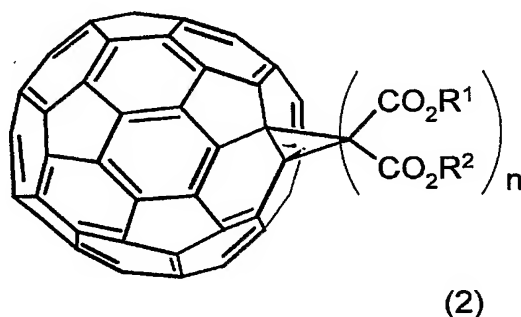
【0095】

<実施例 1~5、比較例 1 および 2>メタノフラーレン誘導体のレジスト溶剤への溶解性

レジスト溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (以下、「PGMEA」という。)、メチルアミルケトン (2-ヘプタノン) (MAK)、乳酸エチル (EL) に対する本発明のメタノフラーレン誘導体の溶解性を検討した。すなわち、下記の置換基数 *n* が 6~2 のメタノフラーレン (12)~(14)、(16)、(19) (実施例 1~5) それぞれ 100 mg を PGMEA、MAK、EL の 3 種のレジスト溶剤それぞれ 100 mg に加え、室温にて攪拌し、終濃度が 50 質量% のメタノフラーレン溶液を調製した。また、対照として置換基数 *n* が 1 および 0 のメタノフラーレン (17) および (18) (比較例 1 および 2) についても同様な溶解性を検討した。溶解性は目視により確認した。

【0096】

【化15】



$R_1, R_2: -COOC_2H_5$; $n=6$ (12), $n=5$ (13), $n=4$ (14), $n=3$ (15),
 $n=2$ (16), $n=1$ (17), $n=0$ (18),

$R_1, R_2: -COOC(CH_3)_3$; $n=4$ (19), $n=3$ (20)

メタノフラレン(12)-(20)の構造式

【0097】

【表1】

表1 レジスト溶剤への溶解性結果

		PGMEA	MAK	EL
実施例1	メタノフラレン (12)	速やかに溶解	速やかに溶解	速やかに溶解
実施例2	メタノフラレン (13)	速やかに溶解	速やかに溶解	速やかに溶解
実施例3	メタノフラレン (14)	速やかに溶解	速やかに溶解	速やかに溶解
実施例4	メタノフラレン (16)	可溶	可溶	可溶
実施例5	メタノフラレン (19)	速やかに溶解	速やかに溶解	速やかに溶解
比較例1	メタノフラレン (17)	不溶	不溶	不溶
比較例2	C60フラレン (18)	不溶	不溶	不溶

【0098】

溶解性の結果を表1に示した。表1で明らかなように、置換基数 n が6～2のメタノフラレン(12)～(14)、(16)及び(19)は、いずれも上記レジスト溶剤に溶解し、特に n が4以上のメタノフラレン誘導体の溶解性が優れていた。一方、置換基数 n が0、1であるメタノフラレン(18)、(17)は上記レジスト溶剤のいずれに対しても不溶であった。

【0099】

＜実施例6、比較例3＞エッチング耐性の評価

上記メタノフラレン(12) 500mgをPGMEA 9.7mLに溶解し、メタノフラレン(12)の5質量% PGMEA溶液を調製した。このメタノフラレンPGMEA溶液を用いて、スピコート法によりシリコン基板上に厚さ120nmのメタノフラレン膜を作成した後、酸化膜エッチャー(TCE-7612X:東京応化工業製)にてエッチングガス $CF_4/CHF_3/He = 30/30/100$ sccm、圧力300mTorr

、高周波電力600Wで30秒間の条件でエッチング処理した。メタノフラーレン(12)膜において、削られた膜厚と対照例に対するエッチング耐性比を評価した(実施例6)。対照としてはポリヒドロキシスチレン(PHS)を用いて、削られた膜厚を測定した(比較例3)。

【0100】

【表2】

表2 エッチング耐性の評価結果

		削られた膜厚(nm)	エッチング耐性比
実施例6	メタノフラーレン(12)	37.7	1.5倍 強い
比較例3	PHS	56.7	1.0

【0101】

表2で明らかなように、メタノフラーレン(12)膜において、比較例3に対し1.5倍強いエッチング耐性が確認された。

【0102】

2成分系フォトレジスト組成物の評価

<実施例7>

上記メタノフラーレン(R^1 と R^2 =tert-ブチル基, $n=4$)(19)100質量部と、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート(以下、「TPS-TF」(酸発生剤)という。)20質量部とをメチルアミルケトン(MAK)1880質量部に溶解させて、均一な6.0質量%MAK溶液として、2成分系ポジ型フォトレジスト組成物(レジスト組成物1)を得た。

調製されたレジスト組成物1をスピコート法によりシリコン基板上に塗布し、130℃にて90秒間ベークし、膜厚100nmのレジスト膜を調製した。調整したレジスト膜に対して、70keVの電子線描画装置(HL-800D VSB:日立計測器株式会社製)にて電子線照射した後、130℃にて90秒間ベークし、界面活性剤入りの2.3%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(以下、「NMD-W」という。)にて60秒間現像を行った。

その結果、 $180\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の照射量で、ラインアンドスペース(L/S)1:1のレジストパターンが50nmのサイズで良好な形状で解像した。

【0103】

<実施例8>

実施例7で用いたレジスト組成物1にさらにトリ-n-オクチルアミン0.1質量部と、サリチル酸0.05質量部とを加え溶解させて、均一な6.0質量%MAK溶液として、2成分系ポジ型フォトレジスト組成物(レジスト組成物2)を得、実施例7と同様にレジストパターンを形成した。

その結果、 $230\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の照射量で、ラインアンドスペース(L/S)1:1のレジストパターンが50nmのサイズで良好な形状で解像した。

<比較例4>

上記一般式(2)におけるメタノフラーレンにおいて、 R^1 と R^2 が共にエチル基であり、 $n=1$ の化合物(17)を用いて、実施例7と同様に、レジストパターンを形成しようとしたところ、解像することができなかった。

【0104】

化学増幅型のネガ型フォトレジスト組成物におけるエッジラフネス低減効果

<実施例9および10、比較例5>

ヒドロキシスチレンとスチレンの共重合体であるアルカリ可溶性樹脂(VPS2520、

質量平均分子量 3600、分散度 2100 質量部と、上記メタノフラーレン (12) を 5 質量部又は 10 質量部と、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート (以下、「TPS-Nf」という。) 5 質量部と、トリ n-オクチルアミン 0.8 質量部と、サリチル酸 0.3 質量部と、及び架橋剤として、メトキシメチル化プロピレン尿素 10 質量部とを PGMEA 1100 質量部に溶解させて、均一な溶液として、ネガ型レジスト組成物を得た (上記メタノフラーレン (12) 含量は、それぞれ 5 質量% (実施例 9) 又は 10 質量% (実施例 10) (それぞれレジスト組成物 3 および 4))。

調製された電子線用化学増幅型ネガレジスト組成物 3 および 4 を、それぞれスピンコート法によりシリコン基板上に 110℃ にて 90 秒間ベークし、膜厚 250 nm の電子線用化学増幅型ネガレジスト膜を調製した。対照として、メタノフラーレン (12) を添加しない以外は同様な組成の電子線用化学増幅型ネガレジスト膜 (比較例 5) を調製した。

【0105】

これらの電子線用化学増幅型ネガレジスト膜にそれぞれに対して、70 keV の電子線描画装置 (HL-800D VSB: 日立計測器株式会社製) にて電子線照射した後、100℃ にて 90 秒間ベークし、0.26 N のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 水溶液にて 60 秒間現像を行った。

その結果、実施例 9 及び実施例 10 において、最適照射量でレジストパターンサイズ 120 nm の孤立パターンが形成された。そのパターンにおけるエッジラフネスを走査型電子顕微鏡で観察し、ラインワイズラフネス (LWR) (nm) として求め、その結果を表 3 に示した。

【0106】

【表 3】

表3 エッジラフネスの測定結果

	メタノフラーレン (4)添加率(wt%)	LWR(nm)
比較例5	0	7.9
実施例9	5	6.3
実施例10	10	6.1

【0107】

表 3 で明らかなように、メタノフラーレン (12) の添加した電子線用化学増幅型ネガレジスト膜 (実施例 9 および 10) では、比較例 5 に対して、LWR の減少が観察され、エッジラフネスの低減が確認された。

【0108】

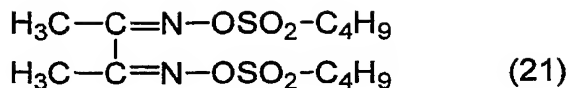
3 成分系化学増幅型のポジ型フォトレジスト組成物におけるパターン形成
 <実施例 11>

上記構成単位 (c-1) である上記一般式 (3) において、水酸基がパラ位に結合した p-ヒドロキシスチレン単位と上記構成単位 (c-5) である上記一般式 (10) において、R がメチル基であり、水酸基が 3 位に結合したアダマンタノールメタクリレート単位の共重合体 (モル比 80:20、質量平均分子量 (Mw) は 8000、分散度 (Mw/Mn) は 1.7) とエチルビニルエーテルを、酸触媒下で公知の手法により反応させて、前記共重合体の水酸基を 1-エトキシエチル基で保護した樹脂 (A2) を得た。この樹脂を ¹H-NMR で分析した結果、p-ヒドロキシスチレンとアダマンタノールの合計水酸基の数に対する 1-エトキシエチル基の数は 20% であった。これより、水酸基の保護割合が 20 モル% であると認められた。この樹脂 100 質量部に対して、上記メタノフラーレン (12) 10 質量部、下記化学式 (21) であらわされるスルホン酸エステル 8 質量

部、

【0109】

【化16】



トリ-n-オクチルアミン1.6質量部、及びサリチル酸0.64質量部をPGMEA1890質量部に溶解させて、均一な溶液として、ポジ型フォトレジスト組成物を得た（レジスト組成物5）。

【0110】

調製された電子線用化学増幅型のポジ型レジスト組成物5をスピンコート法によりシリコン基板上に100℃にて90秒間ベークし、膜厚150nmの電子線用化学増幅型のポジ型レジスト膜を調製した。

【0111】

これらの電子線用化学増幅型のポジ型レジスト膜にそれぞれに対して、70keVの電子線描画装置（HL-800D VSB：日立計測器株式会社製）にて電子線照射した後、110℃にて90秒間ベークし、2.38質量% TMAH水溶液にて60秒間現像を行った。

【0112】

その結果、最適照射量（42 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）で、レジストパターンサイズ100nmのラインアンドスペースが1：1となるレジストパターンが形成でき、そのパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）により観察したところ、良好な形状であった。また、エッジラフネスを走査型電子顕微鏡で観察し、ラインワイズラフネス（LWR）として求めたところ、7.4nmであった。

【0113】

<実施例12>

実施例11において、上記メタノフラーレン（12）を同量のメタノフラーレン（19）に代えた以外は、同様にしてポジ型フォトレジスト組成物を得た（レジスト組成物6）。次いで、実施例11と同様にして、レジストパターンの形成を行った。

その結果、最適照射量（52 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）で、レジストパターンサイズ100nmのラインアンドスペースが1：1となるレジストパターンが形成でき、そのパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）により観察したところ、良好な形状であった。また、同様なLWRを求めたところ、9.1nmであった。

【0114】

<比較例6>

実施例11において、上記メタノフラーレン（12）を除いた以外は、同様にしてポジ型フォトレジスト組成物を得た（レジスト組成物7）。次いで、実施例11と同様にして、レジストパターンの形成を行った。

その結果、最適照射量で、レジストパターンサイズ100nmのラインアンドスペースが1：1となるレジストパターンが形成でき、そのパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）により観察したところ、良好な形状であったが、同様なLWRを求めたところ、11.1nmと不良であった。

【産業上の利用可能性】

【0115】

以上のように、本発明のフラーレン誘導体含有型なるフォトレジスト組成物は、高エッチング耐性を有し、エッジラフネス低減に優れ、またレジストパターン形状に優れるレジストパターン形成を形成できる。

【書類名】要約書

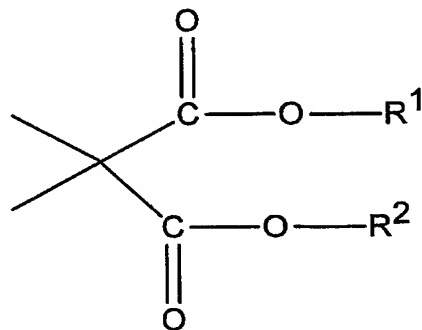
【要約】

【課題】レジスト溶剤への溶解性に優れるフラーレン誘導体を用いた、高エッチング耐性を有し、エッジラフネス低減に優れるフォトレジスト組成物、および該フォトレジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供すること。

【解決手段】本発明のフォトレジスト組成物に、2つ以上のマロン酸エステル残基を有するフラーレン誘導体 (A) を用いる。

前記マロン酸エステル残基としては、下記一般式 (1)

【化1】



(1)

(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、同一でも異なってもよいアルキル基である)で表される置換基を用いることが好ましい。前記アルキル基は、炭素数1～10の鎖状、分岐状及び環状の中から選択されるいずれか1種のアルキル基であり、 n が2～10の整数であることが好ましい。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 4 3 6 9 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 2 0 2 3 9]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

氏 名 東京応化工業株式会社